



**SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT**  
**EIDGENÖSSISCHES AMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM**

G

Internationale Klassifikation: **G 06 k 9/00**  
 Gesuchsnummer: 7215/66 [Teilgesuch von 3285/66]  
 Anmeldungsdatum: 8. März 1966, 18 1/4 Uhr  
 Priorität: USA, 8. März 1965 (437866)  
 Patent erteilt: 30. November 1971  
 Patentschrift veröffentlicht: 14. Januar 1972

**HAUPTPATENT**

American Cyanamid Company, Wayne (N.J., USA)

**Verfahren zum Wiedererlangen aufgezeichneter Information**

Mark Phillips Freeman, Darien, und Frederick Halverson, Stamford (Conn., USA), sind  
 als Erfinder genannt worden

1

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Wiedererlangen aufgezeichneter Information, die unter Verwendung photolumineszierender Stoffe aufgezeichnet worden ist, wie dies in der schweizerischen Patentschrift Nr. 498 468 und der USA-Patentschrift Nr. 3 473 027 beschrieben worden ist. Der Kürze halber wird in der ganzen Beschreibung nur «Lumineszieren» verwendet, um Photolumineszieren zu bezeichnen.

Das Problem, mittels mechanischer Mittel schnell Information wiederzuerlangen, die auf ebenen oder nahezu ebenen Oberflächen verschlüsselt ist, hat in den letzten Jahren im Zusammenhang mit der verbreiteten Automation gewisser Routinebürooperationen zunehmend an Bedeutung gewonnen. Das Problem wird im folgenden kurz im Zusammenhang mit verschlüsselten Zahlen auf Bankschecks erläutert, was ein wichtiges und gut entwickeltes Gebiet für derartige automatisierte Ablesungen ist. Auf einem Scheck für ein spezielles Konto ist gewöhnlich auf einer Ecke eine verschlüsselte Zahl gedruckt, die dem Konto entspricht. In den meisten Fällen ist die verschlüsselte Zahl in magnetischer Druckfarbe gedruckt, so dass keine Verwechslungen mit anderen Aufzeichnungen in nicht magnetischer Druckfarbe bzw. Tinte vorkommen können, welche Aufzeichnungen sich in das Codegebiet erstrecken können, wenn ein Scheck ausgestellt oder in anderer Weise gehandhabt wird. Wenn die Schecks bezahlt werden, werden sie durch einen Abtaster geschickt, der den magnetischen Code abtastet und der die Schecks in verschiedene Konten sortiert oder in anderer Weise die Information darüber, auf welches Konto der spezielle Scheck gezogen wird, wiedererlangt. Eine derartige Abstastung ist ungeheuer viel schneller als die visuelle Untersuchung und vermeidet natürlich menschliche Irrtümer. Es ist selbstverständlich nicht notwendig, dass die magnetische Druckfarbe in lesbaren Zeichen, wie z. B. Zahlen, gedruckt ist; jedes andere Symbol, das der Abtaster aufnehmen und richtig auslegen würde, könnte verwendet werden. Jedoch ist es mindestens auf dem Gebiet der Bankschecks üblich, die magnetische Druckfarbe zu pigmentieren und lesbare Symbole zu verwenden, so dass, wenn der Abtaster versagt oder wenn ein Blankobankscheck ausge-

2

stellt wird, der keinen magnetischen Druck trägt, der Scheck unter Anwendung visueller Untersuchung von Hand bearbeitet werden kann. Im ganzen übrigen Teil der Beschreibung wird der Ausdruck «aufgezeichnete Information» verwendet werden, ohne dass es auf Information beschränkt sein soll, die auch mit dem Auge wahrgenommen werden kann, obgleich für viele Zwecke der Typ von Symbol, der gelesen werden kann, wie nach dem Stande der Technik Vorteile hat. Wie weiter unten dargelegt werden wird, eignet sich die vorliegende Erfindung zur Bildung von Symbolen, die visuell gelesen werden können, sowie von Symbolen, die nicht visuell gelesen werden können, und ist in der Tat nicht auf irgendeine Form von stilisierter Wiedergabe eingeschränkt. Für gewisse Zwecke, bei denen man wünscht, dass die Information geheim bleibt, bis sie von der Maschine gelesen wird, beispielsweise Preise auf Gegenständen in Geschäften, Gegenstände, wie z. B. Kleidungsstücke, wo visuell unterscheidbare Symbole unerwünscht sein würden, und dergleichen, werden unsichtbare Symbole benötigt, und wie oben dargelegt, ist es ein Vorteil der vorliegenden Erfindung, dass die Symbole pigmentiert oder durchsichtig, geformt oder unregelmässig sein können.

Die bekannten Verfahren, die durch die Symbole in magnetischer Druckfarbe auf Bankschecks erläutert werden, bieten gewisse Probleme. Erstens muss der Scheck genau orientiert sein, wenn er sich durch den Abtastmechanismus bewegt, und dies bietet Probleme, da Schecks in Büchern ausgegeben werden und beim Gebrauch herausgerissen werden und daher die Ränder nicht immer genau gleich sein können. Ferner kann die Oberfläche infolge roher Handhabung nicht eben sein. Es ist auch möglich, dass ein Teil einer Zahl oder eines Buchstabens beschädigt sein kann, und da für die Ablesung durch den Abtaster die Form des Zeichens massgeblich ist, wird daselbe in einem solchen Falle nicht notwendigerweise richtig gelesen. Diese Probleme waren nicht so schwerwiegend, als dass sie die Verwendung von Verschlüsselungen in magnetischer Druckfarbe bei Bankschecks verhindert, haben, aber sie stellen nichtsdestoweniger einen unerwünschten Faktor dar. Es besteht daher ein Bedarf für



Verschlüsselungsprozesse, bei denen beim Abtasten keine Abhängigkeit von der genauen Form oder Orientierung vorhanden ist. Die vollständige Beseitigung dieser Probleme durch die vorliegende Erfindung ist einer der wichtigsten Vorteile derselben. Im wesentlichen werden bei der vorliegenden Erfindung Symbole mit der Hand oder der Maschine geschrieben, gestempelt oder in anderer Weise erzeugt, welche Symbole aus einem Gemisch von chemischen Verbindungen zusammengesetzt sind, welches Gemisch farblos oder pigmentiert sein kann und im letzten Falle Symbole liefert, die auch mit dem Auge gelesen werden können. Gewisse Komponenten des Gemisches, die im folgenden als «aktive Komponenten» bezeichnet werden, sind Substanzen, deren Vorhandensein (oder Fehlen) in dem Gemisch erkannt oder nachgewiesen werden kann, wodurch ein einfacher Code für das Gemisch hergestellt werden kann, der auf dem Vorhandensein (oder Fehlen) verschiedener aktiver Komponenten allein oder in Kombination beruht. Obgleich die vorliegende Erfindung nicht auf das binäre System lediglich des Vorhandenseins oder Fehlens einzelner aktiver Komponenten in dem Gemisch (im Gegensatz zu zusätzlichen Niveaus des Vorhandenseins) beschränkt ist, wird die erste Diskussion der Arbeitsweise anhand des binären Systems erfolgen. Wenn es sich um das Vorhandensein oder Fehlen verschiedener «aktiver» Komponenten handelt, ist die Anzahl der Kombinationen von  $n$  aktiven Komponenten  $2^n$ . Die Kombination, die dem Fehlen aller Komponenten entspricht, ist natürlich nur brauchbar als Kontrollsymbol, z. B. um die Trennung von Symbolen in Gruppen anzudeuten, weil keinerlei Unterscheidung von dem Substrat, auf das das Schreibmaterial aufgebracht wurde, vorhanden sein würde. Vier aktive Komponenten würden daher 15 definierte Kombinationen gestatten, z. B. eine 1-zu-1-Assozierung mit Dezimalziffern, wobei fünf Kombinationen für die Zuweisung als besondere Symbole übrig bleiben. Sechs aktive Komponenten würden 63 definierte Kombinationen ermöglichen, was eine 1-zu-1-Assozierung mit sagen wir den 10 Dezimalzahlen oder den 26 Buchstaben des englischen Alphabets gestattet, wobei eine Anzahl von Kombinationen für andere Zwecke freibleibt. Diese Schreibmaterialien, die aus Gemischen von aktiven Komponenten mit beliebigen anderen Substanzen, die zur Herstellung eines befriedigenden Suspensionsmediums erforderlich sind, bestehen, werden im folgenden als «verschlüsselte Druckfarben bzw. Tinten» bezeichnet. Die Einzahl, verschlüsselte Druckfarbe bzw. Tinte, wird verwendet werden, um eine spezifische Kombination von aktiven Komponenten zu bezeichnen. Diese Verwendung des Ausdruckes Druckfarbe bzw. Tinte soll nicht das Vorhandensein einer gefärbten oder dunklen Substanz in dem Schreibmaterial implizieren, sondern wird in einem allgemeineren Sinne verwendet, um ein Material zu bezeichnen, das auf ein Substrat übertragen werden kann, um Information aufzuziehen.

Die erfindungsgemäßen Schreibmaterialien können in pigmentierter Form verwendet werden, so dass das Symbol visuell lesbar ist, oder sie können in vollständig unpigmentierter Form und ohne Gestalt vorliegen, beispielsweise als schmale Rechtecke, die gewünschtenfalls farblos sein können. Die Möglichkeit der Verwendung von pigmentierten Druckfarben bzw. Tinten ermöglicht alle Vorteile des kombinierten visuellen und maschinellen Lesens, die oben im Zusammenhang mit Bankschecks erwähnt wurden, bringt aber keinen der Nachteile mit sich. Erstens ist in keinem Sinne eine genaue Orientierung erforderlich, da das maschinelle Lesen sich nur mit dem Vorhandensein oder Fehlen von aktiven Komponenten in einem speziell-

len Symbol befasst und überhaupt nicht mit dessen Gestalt. Schecks mit zerfetzten Kanten oder andere Materialien, die sich nicht leicht für die genaue Orientierung in einer Lesemaschine eignen, werden mit vollständiger Genauigkeit gelesen, und wenn eine teilweise Zerstörung eines Teiles eines Symbols eingetreten war, beeinträchtigt dies das genaue maschinelle Lesen nicht, solange irgend etwas von dem Symbol übrig ist. Daher sind zwei der definitiven Nachteile des bekannten Verfahrens unter Verwendung magnetischer Druckfarben nicht vorhanden. Ferner kann eine Reihe von Symbolen die Form konzentrischer Kreise (oder Vielecke) annehmen, was einen noch grösseren Spielraum bei der Orientierung in bezug auf eine Lesevorrichtung gestattet. Alle diese Möglichkeiten machen die vorliegende Erfindung außerordentlich flexibel, und sie kann für beliebige der Zwecke von bekannten Verfahren verwendet werden, ohne jedoch viele der Nachteile derselben aufzuweisen.

Es ist klar, dass für die grösste Verwendbarkeit der Erfindung zwei Elemente vorhanden sein müssen; nämlich erstens ein verhältnismässig einfaches und zuverlässiges Mittel zum Nachweis des Vorhandenseins von aktiven Komponenten und zweites vier oder mehr aktive Komponenten, die mit Bezug auf das Nachweisschema gegenseitig verhältnismässig nicht stören. Die Art, in der das Vorhandensein von verschiedenen aktiven Komponenten in einer gegebenen verschlüsselten Druckfarbe bzw. Tinte erkannt oder nachgewiesen wird, geschieht in der vorliegenden Erfindung durch die besondere Lumineszenz, die emittiert wird, wenn die verschlüsselte Druckfarbe bzw. Tinte mit kurzwelliger Strahlung bestrahlt wird. Diese Lumineszenz führt von der Anregung von Energieniveaus der aktiven Komponenten her und darf nicht mit einfacher Reflexion der anregenden Strahlung verwechselt werden. Ferner wird der Begriff Lumineszenz hier angewendet, um die emittierte Strahlung zu bezeichnen, gleichgültig ob sie im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums liegt oder nicht. Beispielsweise umfasst dieser Begriff Röntgenfluoreszenz in verhältnismässig schmalen Wellenlängenbändern aus einer Komponente, die durch ein verhältnismässig breites Band, sogenannte «weisse» Röntgenstrahlen, angeregt worden ist. Der Ablesemechanismus erzeugt eine Reaktion, z. B. eine elektrische Reaktion, die das Vorhandensein oder Fehlen jeder speziellen aktiven Komponente in dem Gemisch bestimmt.

Es ist ein wichtiges Merkmal der vorliegenden Erfindung, dass die aktiven Komponenten miteinander gemischt werden, um die verschlüsselten Druckfarben bzw. Tinten zu bilden, so dass die gleiche Information in allen Teilen eines Symbols, das aus einer gegebenen verschlüsselten Druckfarbe bzw. Tinte gebildet worden ist, enthalten ist. Gewünschtenfalls kann jedoch das Mischen in Wirklichkeit während des Schreibprozesses auf der Substratoberfläche ausgeführt werden, wobei es erforderlich ist, dass die räumliche Trennung der Komponenten geringer ist als die geometrische Auflösung des Ablesemechanismus. In der Tat können die aktiven Komponenten während des Schreibens in beliebiger Reihenfolge übereinander aufgebracht werden, falls man dies wünscht.

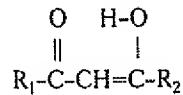
Obgleich die vorliegende Erfindung in ihrer allgemeinsten Fassung nicht auf spezielle lumineszierende aktive Komponenten beschränkt ist, ist in einer spezifischeren und bevorzugten Ausführungsform eine gewisse Klasse von lumineszierenden Materialien von überwiegend praktischem Wert, mindestens für den grössten Teil der aktiven Komponenten. Die meisten organischen Verbindungen, die eine erhebliche Photolumineszenz aufweisen, fluoreszieren über einen breiten Wellenlängenbereich (mehrere



100 Angström-Einheiten) und haben eine Absorptionsbande unmittelbar benachbart der Lumineszenzbande, die manchmal die Lumineszenzbande an der Seite der kurzen Wellenlängen überlappt, welche Situation als «Spiegelbild» bezeichnet wird. Die Breite der Fluoreszenzbande und das Vorhandensein einer begleitenden breiten Absorptionsbande macht die Verwendung von mehr als einer oder höchstens zwei solchen Materialien als aktive Komponenten unpraktisch.

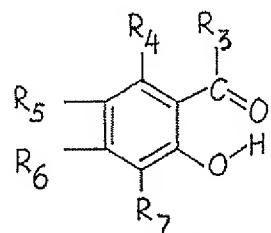
Der bevorzugteste und bei weitem praktischste Typ von aktiver Komponente, mit dem diese Probleme der gegenseitigen Störung zwischen Komponenten vermieden werden, wird durch gewisse Komplexe von Ionen der seltenen Erdmetalle mit einer Ordnungszahl von mehr als 57 dargestellt. Die chemischen Gruppen, die an das Metallion gebunden sind, werden im allgemeinen als Liganden bezeichnet, und diese Terminologie wird auch in der vorliegenden Beschreibung angewendet. Liganden, die in Kombination mit dem Metallion genügend Absorption im ultravioletten und/oder blauen Bereich des elektromagnetischen Spektrums aufweisen, werden im folgenden chromophore Liganden genannt. Bevorzugte Komplexe sind diejenigen, die einen oder mehrere chromophore Liganden enthalten, wobei mindestens ein Berührungs punkt zwischen dem chromophoren Liganden und dem Ion des seltenen Erdmetalls über ein Atom geht, das ein Bestandteil der chromophoren Gruppierung ist. Besonders bevorzugt werden gewisse Gruppen von organischen chelatbildenden Liganden. Man sagt, dass ein Ligand, der durch mehr als ein Atom so an das Metallatom gebunden ist, dass ein heterocyclischer Ring gebildet wird, ein Chelat bildet, und das Molekül oder Ion, aus dem der Ring gebildet wird, wird als chelatbildendes Mittel oder chelatbildender Ligand bezeichnet.

Die in der vorliegenden Erfindung bevorzugten chelatbildenden Liganden gehören zur Gruppe der  $\beta$ -Diketone der Formel:



worin  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  gleiche oder verschiedene Reste sind, die aus Alkylgruppen mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, halogenierten (fluorierten oder chlorierten) Alkylgruppen mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Alkoxygruppen mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, Phenylgruppen und substituierten Phenylgruppen, Furylgruppen und substituierten Furylgruppen, Thienylgruppen und substituierten Thienylgruppen und aromatischen heterocyclischen Systemen gewählt sind.

Ein anderer Typ von chelatbildenden Liganden wird durch die Formel:

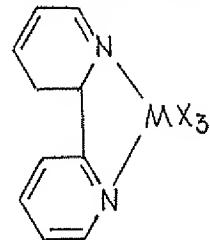


wiedergegeben, worin  $\text{R}_3$  eine Alkylgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder eine fluorierte oder chlorierte Alkylgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeutet und  $\text{R}_4$  bis  $\text{R}_7$  gleiche oder verschiedene Substituenten sein können, die aus Wasserstoff, Alkylgruppen mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen und fluorierten oder chlorierten Alkyl-

gruppen mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen gewählt sind.

Wenn man das Anion des chelatbildenden Liganden mit  $\text{L}$  bezeichnet, können diese Chelate der seltenen Erdmetalle durch die chemischen Formeln  $\text{BML}_4$ ,  $\text{ML}_3$ ,  $\text{ML}_2\text{X}$  und  $\text{MLXY}$  wiedergegeben werden, wobei  $\text{B}$  ein Kation, wie z. B.  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$ , und Piperidinyl,  $\text{X}$  und  $\text{Y}$  Anionen, wie z. B.  $\text{OH}^-$  und  $\text{Cl}^-$ , und  $\text{M}$  das Ion eines seltenen Erdmetalls bedeuten. Häufig kristallisieren die Verbindungen mit 1 oder 2 Molekülen Lösungsmittel pro 10 Formeleinheit des Metallchelates.

Es existieren auch chelatbildende Mittel, die sich mit dem Metallion über andere Atome als Sauerstoff koordinieren. Beispielsweise kann der neutrale chromophore Ligand 2,2'-Bipyridin mit einem Ion eines seltenen Erdmetalls über seine zwei Stickstoffatome koordinative Bindungen bilden, was durch die Strukturformel:



wiedergegeben wird, wobei  $\text{M}$  ein dreifachpositives Ion eines seltenen Erdmetalls und  $\text{X}$  ein Anion, wie z. B.  $\text{Cl}^-$  oder  $\text{NO}_3^-$ , bedeuten.

Alle diese seltenen Erdmetallchelate weisen eine starke Strahlungsausabsorption im ultravioletten Gebiet auf, die für den chelatbildenden Liganden charakteristisch ist. Durch einen Vorgang der inneren Konversion oder Umkehrung («internal conversion») und des Interkombinationsüberganges («intersystem crossing») wird ein Teil dieser absorbierten Energie auf das Ion des seltenen Erdmetalls übertragen, wodurch es zu einem lumineszierenden Elektronenzustand angeregt wird. Die Emission von Strahlung durch das Ion des seltenen Erdmetalltritt, verglichen mit organischen fluoreszierenden Verbindungen, in 30 ziemlich schmalen Wellenlängenbändern ein, die weniger als 100 Angström breit sind. Demgemäß werden die Absorptionscharakteristika dieser seltenen Erdmetallchelate durch den chelatbildenden Liganden bestimmt, während die Wellenlänge und der schmale Bandcharakter der Lumineszenz durch das seltene Erdmetallion bestimmt werden. Daher ist es möglich, die Absorption, die verschlüsselte Druckfarben bzw. Tinten unter Verwendung dieser aktiven Komponenten aufweisen, auf den ultravioletten Bereich des elektromagnetischen Spektrums zu beschränken, während die Lumineszenz sich durch das sichtbare und in das nahe infrarote Gebiet erstreckt. Ferner gestattet die Lumineszenz in einem schmalen Band, die diese Komponenten aufweisen, verbunden mit der Trennung von Wellenlängen, bei denen sie lumineszieren, den Nachweis einer derselben in Gegenwart von anderen mit einem Mindestwert von Störung. Wie später in einem Beispiel gezeigt werden wird, ist es möglich, eine einzige gewöhnliche fluoreszierende Verbindung mit einem breiten Band als aktive Komponente zusammen mit diesen lumineszierenden Verbindungen mit schmalen Band zu verwenden, vorausgesetzt, dass die Breitbandfluoreszenz auf die kurzwelligere Seite der primären Lumineszenzbänder der anderen Komponenten fällt. Wenn diese Bedingung nicht erfüllt ist, muss man grosse Sorge tragen, um sicherzustellen, dass die «Spiegelbild»-Absorption nicht stört.

Die Quantenausbeute für die Lumineszenz, d. h. das Verhältnis der Anzahl der bei der Lumineszenz emittierten Photonen zu der Anzahl der bei der Anregung absor-



bierten Photonen, variiert beträchtlich für die Chelate der seltenen Erdmetalle, wobei sie besonders von der Umgebung abhängt. Selbst die besten der chromophoren Liganden haben nur mässige Quantenausbeuten, was, wie man annimmt, der Tatsache zuzuschreiben ist, dass eine Anzahl der angeregten Moleküle auf verschiedenen Wegen, die nicht zur Strahlung führen, Energie verlieren, und wenn sie abgeschirmt werden könnten, so dass sie diese Wege nicht einschlagen, würden sich erhöhte Quantenausbeuten ergeben. Kohlenwasserstoffreste sind gute Isolatoren oder Abschirmungsmittel, aber Kohlenwasserstofflösungenmittel sind nicht vollständig wirksam, weil die Dispersion der einzelnen Moleküle nicht vollständig ist. Für die tris-Chelate  $ML_3$  wurde gefunden, dass eine Anzahl Verbindungen, die kovalente Affinität zu dem seltenen Erdmetallionen hat, aufweisen, an den Chelaten zu haften scheinen und die Quantenausbeute weitgehend erhöhen. Es sollte bemerkt werden, dass seltene Erdmetallionen eine Koordinationszahl von 8 oder sogar 9 für Sauerstoff-, Stickstoff- oder Schwefelatome zu haben scheinen. Die drei chelatbildenden Liganden besetzen sechs dieser Stellen, wobei zwei Stellen frei bleiben. Diese freien Stellen gestatten die Bildung von Addukten mit den oben genannten Verbindungen. Da die phänomenologische Wirkung dieser Verbindungen, soweit die Lumineszenz in Betracht kommt, synergistisch ist, wurden sie zu Anfang etwas allgemein als «synergistisches» Mittel bezeichnet. In Ermangelung eines besseren Namens wird diese Bezeichnung in der vorliegenden Beschreibung verwendet werden. Zu den synergistischen Mitteln gehört eine Vielzahl von Verbindungsklassen, nämlich die Trialkyloxyde von Elementen der Gruppe V (wobei das Element der Gruppe V Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon oder Wismut ist), Alkyldialkylphosphinate, Dialkylalkylphosphonate, Trialkylphosphate, Hexaalkylphosphoramido, Dialkylsulfoxide, cyclische Sulfoxide, cyclische Sulfone, Dialkylsulfone, aliphatische Ester, aliphatische Ketone, Cycloalkanone, aliphatische Aldehyde usw. Ein typisches synergistisches Mittel und eines der besten ist ein Trialkylphosphinoxid mit Alkylgruppen mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, speziell Trioctylphosphinoxid.

Im Falle von Laseroperationen, wo sehr hohe Energieniveaus eine Rolle spielen können, ist die Quantenausbeute von höchster Wichtigkeit. In der vorliegenden Erfindung sind die Energieanforderungen für viele Anwendungszwecke viel bescheidener, und daher ist die Verwendung von synergistischen Mitteln mit den seltenen Erdmetallchelaten nicht so lebensnotwendig. Nichtsdestoweniger ist eine höhere Ausbeute niemals schädlich, und daher werden in einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung Chelate der seltenen Erdmetalle mit synergistischen Mitteln verwendet.

Typische Wellenlängen, bei denen bei seltenen Erdmetallionen Lumineszenz beobachtet wird, werden im folgenden angegeben:  $Pr^{3+}$  0,65  $\mu$  oder 1,047  $\mu$ ,  $Nd^{3+}$  1,06  $\mu$ ,  $Sm^{3+}$  0,645  $\mu$ ,  $Eu^{3+}$  0,613  $\mu$ ,  $Tb^{3+}$  0,543  $\mu$ ,  $Dy^{3+}$  0,576  $\mu$ ,  $Yb^{3+}$  0,971  $\mu$ ,  $Er^{3+}$  1,54  $\mu$  und  $Tm^{3+}$  1,8  $\mu$ . Man wird bemerken, dass manche dieser Banden im Sichtbaren liegen, und einige wenige liegen im nahen Infrarot. Ableseköpfe, wie beispielsweise derjenige, der weiter unten zur Erläuterung beschrieben wird, können natürlich mit Detektoren mit geeigneter Wellenlängenempfindlichkeit versehen werden. Die vorliegende Erfindung ist daher in ihrer allgemeineren Fassung nicht auf die Verwendung von Druckfarben bzw. Tinten beschränkt, die im sichtbaren Gebiet des elektromagnetischen Spektrums lumineszieren. Für Anwendungen, bei denen unsichtbare Symbole erwünscht sind, kann der Code so gewählt werden, dass jede Ziffer

eine aktive Komponente hat, die im sichtbaren Gebiet luminesziert, wodurch im Notfall eine visuelle Untersuchung mit einer Ultravioletquelle möglich ist. Es ist ein Vorteil der vorliegenden Erfindung, dass sie außerordentlich flexibel ist und in verschiedenen Weisen angewendet werden kann.

Druckfarben bzw. Tinten sind gewöhnlich mit irgend einem filmbildenden Material versehen, so dass die Symbole nicht leicht verschmieren oder weggeschwemmt werden. Die vorliegende Erfindung befasst sich nicht mit irgendeinem speziellen Druckfarben- bzw. Tintenrezept, abgesehen von den aktiven Komponenten, mit Ausnahme von Behandlungen, die die lumineszierenden Eigenschaften der aktiven Komponenten vollständig oder teilweise zerstören könnten, und daher ist die Erfindung nicht auf das spezielle filmbildende Mittel beschränkt, das weiter unten in spezifischen Beispielen beschrieben werden wird.

Ausser der Verwendung auf Bankschecks, die erwähnt wurde, werden im folgenden einige andere typische Verwendungen im Zusammenhang mit dem Sortieren, dem Zugangsrecht, der Identifizierung oder der allgemeinen Datenspeicherung genannt: 1. Warenidentifizierung und -etiketten, 2: persönliche Identifizierung (verschlüsselte persönliche Effekte), 3. Identifizierung und Registrierung von vorbeikommenden Fahrzeugen (Personenwagen, Lastwagen, Güterwagen), 4. Maschinelles Lesen eines Textes für beliebige Elektronenrechner-, Druck- oder Übertragungsoperationen, 5. Postleitzahlen, 6. Lesen von Rechnungen, Etiketten usw., 7. Datenspeichervorrichtungen mit hoher Kapazität, z. B. Schallplatten. Man wird bemerken, dass sich manche der Anwendungen für das maschinelle Lesen eignen, wobei eine grosse Anzahl kleiner Gegenstände, wie z. B. Bankschecks, schnell vorbeigeführt und richtig sortiert oder die Information einem geeigneten Elektronenrechner zugeführt wird. Das Signal, das bei der vorliegenden Erfindung durch einen Ablesemechanismus erzeugt wird, kann natürlich für jeden beliebigen Zweck verwendet werden; man kann sagen, dass die vorliegende Erfindung aufhört, wenn einmal ein geeignetes Signal abgelesen worden ist.

Im Zusammenhang mit dem Lesen von Rechnungen wird eine neue Möglichkeit eröffnet. Beispielsweise ermöglicht ein verschlüsseltes Druckfarben- bzw. Tintensystem mit zehn Komponenten 1023 einzelne Druckfarben bzw. Tinten, und daher können diese einzelnen Druckfarben bzw. Tinten verwendet werden, um Zahlen bis zu 1023 wiederzugeben. Das würde es einem Laden mit Einheitspreisen in der Größenordnung von 10 Dollar oder weniger ermöglichen, auf einem gegebenen Warenstück eine Etikette oder einen Stempel mit einer Druckfarbe bzw. Tinte zu verwenden, die bzw. der mit dem verschlüsselten Preis versehen ist. In ähnlicher Weise könnte ein Zeichen oder Symbol mit einer Druckfarbe bzw. Tinte auf einem Gegenstand als Schlüssel in einem ziemlich komplizierten Sortiersystem dienen.

Das Schreiben kann auf verschiedene Weisen bewirkt werden, z. B. mit vielen Federn, von denen eine für jede Tinte bestimmt ist, oder mit getrennten Stempeln mit getrennten Stempelkissen, oder es ist sogar möglich, eine Schreibmaschine zu entwickeln, die jedes Zeichen in seiner eigenen Druckfarbe registriert. Dies ist dem Verfahren etwas ähnlich, das in Mehrpunktschreibern angewendet wird, die mit verschiedenen gefärbten Tinten drucken.

Das Schreiben kann auch durch stufenweises Drucken von Symbolen in Schichten von aktiven Komponenten analog dem üblichen Farbendruck, aber ohne die starren Anordnungsanforderungen, ausgeführt werden. In der Tat könnte die unterste Schicht sogar aus einer normalen



Tinte mit üblichen Schriftzeichensymbolen bestehen, während die anschliessenden Schichten aktive Komponenten in durchsichtigen Filmen enthalten, die in einfachen Blöcken über die üblichen Schriftzeichen gedruckt werden. In noch anderen Druckvorrichtungen können die aktiven Komponenten zusammen mit filmbildenden Trägern einzeln, aber gleichzeitig aus einer Vielzahl feiner Öffnungen auf der Substratoberfläche abgelagert werden.

Die Erfindung wird im Zusammenhang mit spezifischen Beispielen, in denen die Teile gewichtsmässig angegeben sind, sowie in Verbindung mit der Zeichnung, in der schematisch ein typischer Ablesemechanismus dargestellt ist, beschrieben.

### Beispiel 1

225 Teile Europiumnitrathexahydrat werden in 10 000 Teilen Wasser gelöst und die Lösung mit einem Phosphatpuffer zu einem pH von 7,6 gepuffert. 327 Teile 1,1,1,2,2-Pentafluorheptan-3,5-dion werden zusammen mit 180 Teilen einer 3,9%igen wässrigen Ammoniumhydroxydösung in 15 000 Teilen Äther gelöst. Die Lösungen werden eine Stunde bei 25 °C zusammen geschüttelt, die Ätherphase dekantiert und das tris-Chelat von Europium durch Trocknen der Atherlösung und Absiedenlassen des Äthers isoliert. 700 Teile Trioctylphosphinoxid werden in Benzol gelöst, und das Europiumchelat wird zugegeben. Die Menge Benzol reicht aus, um eine 2%ige Lösung des Europiumchelat-Trioctylphosphinoxid-Komplexes zu erzeugen.

### Beispiel 2

Das Verfahren von Beispiel 1 wird wiederholt, wobei man das Europiumnitrat durch 223 Teile Samariumnitrathexahydrat und die 326 Teile Pentafluorheptan-3,5-dion durch 208 Teile symmetrisches Hexafluoracetylaceton ersetzt.

### Beispiel 3

Das Verfahren von Beispiel 1 wird wiederholt, wobei man 236 Teile Terbiumnitrathexahydrat anstelle von Europiumnitrat verwendet.

### Beispiel 4

Eine 2%ige Lösung von Diphenylantracen in Benzol wurde hergestellt.

### Beispiel 5

Eine 10%ige Lösung von Polymethylmethacrylat in Benzol wurde hergestellt und in 10 Teile verteilt. Zu jedem dieser Teile wurden die Lösungen der Beispiele 1 bis 4 gemäss dem folgenden Code zugesetzt, wobei 1 für das Vorhandensein des Chelates und 0 für dessen Fehlen steht:

Eu	Sm	Tb	DPA	Code
1	1	1	1	0
1	1	1	0	1
1	1	0	1	2
1	1	0	0	3
1	0	1	1	4
1	0	1	0	5
1	0	0	1	6
1	0	0	0	7
0	1	1	1	8
0	1	1	0	9

Die Mengen der Lösungen der Beispiele 1 bis 4, die verwendet wurden, waren derart, dass bei dem unten be-

schriebenen speziellen Typ von lichtempfindlicher Vorrichtung vergleichbare Effekte erzeugt wurden; die lichtempfindliche Vorrichtung gehörte einem Typ an, der in dem blauen Gebiet des Spektrums viel empfindlicher war als im roten Gebiet. Beispielsweise war in dem als 1 verschlüsselten System das Verhältnis von Europiumchelat zu Terbiumchelat zu Samariumchelat etwa 1:4:30. Die Gesamtmenge an Chelat betrug etwa 1 % des Gewichtes des Polymethylmethacrylates in der Lösung. Auf diese Weise wurden zehn verschiedene verschlüsselte Druckfarben bzw. Tinten angesetzt.

Die so hergestellten verschlüsselten Druckfarben bzw. Tinten wurden verwendet, um rechteckige Symbole, z. B. 3 mm × 5 mm gross, auf unliniertem nicht fluoreszierendem weissem Papier zu erzeugen, wobei für jedes Symbol eine andere Druckfarbe bzw. Tinte verwendet wurde. Es sei angenommen, dass zehn Symbole gebildet werden, so dass jede Druckfarbe bzw. Tinte verwendet werden ist und daher alle die Dezimalziffern des Codes vertreten sind. Unter normaler Beleuchtung hatten alle Symbole das gleiche visuelle Aussehen, nämlich einen dünnen rechteckigen Kunststofffilm, der an der Oberfläche des Papiers haftet.

Die verschlüsselten Symbole werden dann unter einem Lesekopf, wie er in der Zeichnung dargestellt ist, hindurchgeführt, wobei die weisse Papieroberfläche bei 12 angegeben ist. Der Lesekopf ist mit einer Quarzquelle 2 versehen, die in ihrer Umhüllung ein für Ultraviolettdurchlässiges, sichtbares Licht absorbierendes Filter enthält. Jedes Rechteck von verschiederter Druckfarbe bzw. Tinte ist auf der Oberfläche 12 durch kurze Striche dargestellt. Jedes Rechteck emittiert, wenn es mit ultraviolettem Licht beleuchtet wird, Strahlung mit Wellenlängen, die dem Vorhandensein der verschiedenen lumineszierenden aktiven Komponenten entsprechen. Das Samariumchelat erzeugt rote Strahlung, das Europiumchelat orangefarbene Strahlung, das Terbiumchelat grüne Strahlung und die organische fluoreszierende Substanz, nämlich Diphenylantracen, blaue Strahlung. Während jedes Rechteck unter der Mitte des Lesekopfes hindurchwandert, wird es durch Linsen 3 auf eine Öffnung 4 abgebildet, und der Strahl aus dieser Öffnung wird seinerseits durch die Linse 5. kollimiert, und der so erzeugte Strahl passiert ein streuendes Element, das schematisch durch ein Prisma 6 dargestellt ist, und jedes der gestreuten Wellenlängenbänder wird durch die Linse 7 auf eine besondere Photozelle 8, 9, 10 und 11 abgebildet. Die besonderen gefärbten Strahlen sind als Pfeile dargestellt und mit den Buchstaben R, O, G bzw. B für die Emissionsbanden des Samariumchelates, Europiumchelates, Terbiumchelates bzw. Diphenylantracens bezeichnet.

Jede Photozelle nimmt nur eine Wellenlängenbande auf und erzeugt daher nur ein Signal, wenn diese spezielle Wellenlänge emittiert wird. Die in der obigen Tabelle darstellten zehn verschiedenen Druckfarben bzw. Tinten erzeugen zehn verschiedene Signale, von denen jedes für eine gegebene verschlüsselte Druckfarbe bzw. Tinte einzigartig ist. Die Signale werden dann in jeder beliebigen geeigneten Weise verwendet, beispielsweise können sie einem Elektronenrechner zugeführt oder in eine automatische Sortiermaschine eingespeist werden. Diese Signale können leicht als elektrische Signale erhalten werden und mit üblichen elektronischen Vorrichtungen verbunden werden. Wie oben dargelegt wurde, befasst sich die vorliegende Erfindung nicht mit der speziellen Verwendung, der die verschiedenen Signale zugeführt werden. Mit anderen Worten: die vorliegende Erfindung hört auf, wenn einmal ein Signal erzeugt worden ist, das einzige einer besonderen



verschlüsselten Druckfarbe bzw. Tinte entspricht.

Es sollte bemerkt werden, dass der im einzelnen oben beschriebene Code im wesentlichen eine binäre digitale Arbeitsweise hat, d. h. eine Komponente ist entweder vorhanden oder fehlt. Verbunden mit den Schmalbandlumineszenzeigenschaften der aktiven Komponenten ergibt dies ein sehr hohes Verhältnis von Signal zu Rauschen und ermöglicht eine Genauigkeit, die durch Abtast- oder Lesevorrichtungen, bei denen die Gestalten von Zeichen eine Rolle spielen, nicht erreicht werden kann. Wenn die Anzahl verschlüsselter Druckfarben bzw. Tinten nicht zu gross ist – dies hängt von der Anzahl in einem schmalen Band lumineszierender Komponenten, die zur Verfügung stehen, ab – hat das oben erläuterte binäre Verschlüsselungsverfahren Vorteile und ergibt selbst bei ungünstigen Bedingungen die höchstmögliche Genauigkeit.

Unter günstigeren Bedingungen ermöglicht die Verwendung variierender Konzentrationen, die oben kurz erwähnt wurde, eine enorme Zunahme der Kompliziertheit des Codes mit nur mässiger Abnahme der absoluten Unabhängigkeit von Störungen. Es sei beispielsweise die Situation angenommen, dass jede Komponente in einer von zwei Konzentrationen, die beispielsweise das Verhältnis 2 zu 1 aufweisen, vorhanden sein oder fehlen kann. Dies ist nun eine ternäre Operation, und daher ist die Anzahl verschlüsselter Druckfarben bzw. Tinten nicht mehr  $2^n - 1$ , sondern  $3^n - 1$ . Mit vier Komponenten würden nun 80 verschiedene verschlüsselte Druckfarben bzw. Tinten möglich sein, so dass alle Dezimalziffern und englischen Buchstaben untergebracht werden, wobei eine Anzahl zusätzlicher verschlüsselter Druckfarben bzw. Tinten für andere Zwecke zur Verfügung ständen. Mit anderen Worten: dieses System mit vier Komponenten würde mehr verschiedene verschlüsselte Druckfarben bzw. Tinten ergeben als das binäre System mit sechs Komponenten.

Wenn ein ternäres System verwendet wird, würden trotzdem nur vier Detektoren vorhanden sein, aber ihnen würde mindestens ein elektronisches Schaltungselement folgen, das auf eine von drei verschiedenen Signalhöhen ansprechen würde statt nur auf das Vorhandensein oder Fehlen des Signals. Solche Schaltungselemente sind vollkommen bekannt, billig und zuverlässig. Natürlich gibt es in diesem Falle nicht das absolute Fehlen des Ansprechens auf falsche Signale wie im binären System, aber bei drei Signalhöhen ist der Unterschied gegen falsche Signale noch so gross, dass für eine grosse Anzahl von Verwendungszwecken kein erheblicher Unterschied in Genauigkeit und Zuverlässigkeit vorhanden ist.

Obgleich bei der vorliegenden Erfindung eine Ableitung erforderlich ist, die Signale in Abhängigkeit von dem Vorhandensein oder Fehlen oder auch verschiedene Niveaus des Vorhandenseins jeder aktiven Komponente gibt, ist die in den Zeichnungen erläuterte Ablesung nur eine typische Art für die Verwendung mit dünnen, sich bewegenden Oberflächen, wie z. B. Schecks, Briefumschlägen, Streifen, Manuskripten und dergleichen. Verschiedene Abänderungen können beschrieben werden, wobei gewisse Anordnungen für spezielle Situationen Vorteile haben.

Der dargestellte Ablesekopf liefert eine ultraviolette Beleuchtung über eine ziemlich grosse Oberfläche, verbunden mit optischer Isolierung einer kleinen Fläche, aus der Lumineszenz nachgewiesen wird. Umgekehrt kann ein Ablesekopf konstruiert werden, der eine ultraviolette Beleuchtung einer kleinen Oberfläche liefert, verbunden mit einem optischen Lumineszenznachweissystem, das im wesentlichen den gleichen Oberflächenabschnitt oder eine etwas grössere Fläche, die die mit Ultraviolett beleuchtete Fläche umfasst, isoliert. Wenn man einen gut kollimierten

oder gut fokussierten ultravioletten Strahl, wie z. B. denjenigen eines ultravioletten Lasers, verwendet, ist es in der Tat möglich, eine Folge von Symbolen in verschlüsselter Druckfarbe bzw. Tinte auf einer festen Oberfläche nachs einander abzutasten, indem man lediglich die Ultravioletquelle rotieren lässt oder einen oszillierenden Spiegel oder eine äquivalente Vorrichtung verwendet. Wenn man dieses Abtastungsmerkmal mit optischen Nachweisvorrichtungen kombiniert, die die durch den ultravioletten Strahl abgetastete Fläche überblicken, werden aus den Photodetektoren zu einer gegebenen Zeit Signale erhalten, die dem besonderen Symbol in verschlüsselter Druckfarbe bzw. Tinte entsprechen, das zu der genannten Zeit von dem ultravioletten Strahl beleuchtet wird. Ganz allgemein ist daher die Ultravioletquelle nicht auf eine feste Anordnung mit Bezug auf die Photonachweiseinheit beschränkt. Ferner kann die Quelle von ultravioletten oder anderen energiereichen Photonen Strahlung mit mit Bezug auf die Zeit konstanter Intensität liefern, die Strahlung kann mit Bezug auf die Zeit oszillieren, oder die Quelle kann Strahlungstöße liefern. In den letzteren beiden Fällen muss man in der Photonachweiseinheit oder in den damit verbundenen elektronischen Komponenten Vorsorge für diese zeitabhängige Anregung treffen. Falls ein für Ultraviolet durchlässiges Substrat verwendet wird, ist es möglich und sogar manchmal erwünscht, das Symbol von der Rückseite mit Bezug auf die Seite, von der der Detektor es betrachtet, zu beleuchten. Obgleich die Ultravioletquelle immer die Funktion ausübt, die aktiven Komponenten anzuregen, so dass sie eine charakteristische Lumineszenz entwickeln, wie dies im dargestellten Ablesekopf der Fall ist, sind die verschiedenen physikalischen Formen ingenieurwissenschaftliche Details und bilden als solche nicht notwendigerweise einen Bestandteil der vorliegenden Erfindung, die daher nicht auf irgendeinen besonderen Typ von Ablesekopf eingeschränkt ist.

Die Trennung der verschiedenen Strahlungsbanden ist in Form eines streuenden Elementes, wie z. B. eines Prismas, dargestellt worden; anstelle des Prismas könnte natürlich ein Gitter verwendet werden. Mit anderen Worten: die Vorrichtung ist ein sehr vereinfachtes Spektrometer. Für gewisse Zwecke bietet sie beträchtliche Vorteile, da sie sehr flexibel ist und eine ziemlich genaue Trennung von verschiedenen fluoreszierenden Strahlungen ermöglicht. Für andere Zwecke ist es jedoch manchmal wirtschaftlicher, vor den verschiedenen Detektoren Filter, die nur ein schmales Band durchlassen, zu verwenden. In wieder anderen Fällen können dichroitische Spiegel verwendet werden, und alle diese Arbeitsweisen können allein oder miteinander verbunden in Kombination mit den Wellenlängenempfindlichkeitseigenschaften von Photodetektoren verwendet werden, um eine für Wellenlängen empfindliche Strahlungswahrnehmung zu erzielen. Wiederum befasst sich die Erfindung mit der Ausführung einer Reihe von Stufen oder mit allgemein definierten Mitteln dafür und nicht mit den besonderen Einzelheiten der Elemente der Vorrichtungen.

Photozellen, die erforderlichenfalls Photoverstärker röhren sein können, sind in der Zeichnung dargestellt. Für viele Zwecke haben diese hochempfindlichen Vorrichtungen Vorteile. Jedoch stellt wiederum die genaue Konstruktion des Strahlungsdetektors kein wesentliches Merkmal der vorliegenden Erfindung dar, und es können Festkörper-Strahlungsdetektoren, wie z. B. verschiedene Photowiderstände oder photochemische Vorrichtungen, verwendet werden. Beispielsweise können Cadmiumsulfid- oder -selenidzellen verwendet werden, wenn die Strahlung für sie geeignet ist. Bei einigen der Chelate, wie z. B. den Yt-



terbium und Erbium enthaltenden Chelaten, liegt die Strahlung im nahen Infrarot, und Festkörperdetektoren sind in solchen Fällen manchmal zweckmässiger. Auch sind Festkörperdetektoren sehr robust und etwas kleiner und leichter als Röhren. Die Wahl des Detektors wird nicht durch die vorliegende Erfindung vorgeschrieben, sondern durch ein Abwegen der Zweckmässigkeit, wobei man die verschiedenen Faktoren in Erwägung zieht. Es ist ein definitiver Vorteil der vorliegenden Erfindung, dass sie ausserordentlich flexibel ist und die Verwendung eines grossen Bereiches von Vorrichtungselementen erlaubt, die wohlbekannt sind und die die Wahl der besten Komponenten für jede besondere Operation ermöglichen.

Die folgenden Beispiele erläutern typische Chelate von seltenen Erdmetallen mit Liganden des  $\beta$ -Diketontyps. Sie liefern ausgezeichnete Ergebnisse und können als der für die vorliegende Erfindung bevorzugte Typ angesehen werden. Jedoch sind die aromatischen o-Hydroxyketonliganden auch brauchbar, und zwei typische Vertreter werden in den folgenden Beispielen gezeigt.

#### Beispiel 6

260 Teile wasserfreies Europiumchlorid werden in 10 000 Teilen absolutem Äthanol gelöst, und 500 Teile o-Hydroxyacetophenon werden zu der Lösung gegeben. Das Gemisch wird auf 0 °C abgekühlt und dann gerührt, während man 30 Minuten wasserfreies Ammoniakgas hindurchperlen lässt, wobei man die Temperatur allmählich auf 30 °C steigen lässt. Nachdem die Lösung 30 Minuten bei 30 °C gestanden hat, wird sie mit kaltem Petroläther geschüttelt, um den nicht umgesetzten Liganden zu entfernen. 10 Minuten lässt man Stickstoff durch die Äthanolphase perlen, und dann wird die Äthanolphase mit einem gleichen Volumen kaltem Wasser verdünnt. Das Europium-tris-chelat des o-Hydroxyacetophenons fällt als gelbe Festsubstanz aus. Nach dem Trocknen wird diese Festsubstanz in einer Benzollösung gelöst, die 1000 Teile Tributylphosphat enthält. Dieses Chelat luminesziert bei den gleichen Wellenlängen wie im Falle von Beispiel 1.

#### Beispiel 7

350 Teile Europiumnitrathexahydrat und 164 Teile 2-Hydroxy-4,5-dimethylacetophenon werden in 5000 Teilen absolutem Äthanol gelöst, und die Lösung wird 10 Minuten am Rückfluss erhitzt. Dann werden 80 Teile Natriumbicarbonat zu dem Gemisch gegeben, und das Kochen am Rückfluss wird 16 Stunden fortgesetzt. Das Reaktionsgemisch wird auf Zimmertemperatur abgekühlt und filtriert, und das Filtrat wird zur Trockene eingedampft, wobei es ein gelbes Pulver liefert. Dieses Pulver wird mit Petroläther extrahiert, wobei gelbe Kristalle zurückbleiben, die die Zusammensetzung  $\text{Eu}(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2)_2(\text{OH})$  oder  $\text{EuL}_2(\text{OH})$  haben, wobei L das Hydroxymethylacetophenonanion darstellt. Die Kristalle werden in einer Benzollösung, die 550 Teile Dihexylsulfoxid enthält, gelöst. Das Chelat luminesziert bei den gleichen Wellenlängen wie im Falle von Beispiel 1.

Die Erfindung ist nicht auf die Verwendung dünner, flacher Gegenstände, wie z. B. Bankschecks, beschränkt, die als ein typisches Beispiel beschrieben wurden. Im Ge-

genteil ist es ein Vorteil der Erfindung, dass sie in gleicher Weise anwendbar ist auf Gegenstände, die rauhe Oberflächen haben können und die nicht eben sind, wie z. B. Säcke mit Materialien, wie z. B. Kartoffeln, Zement und dergleichen.

#### PATENTANSPRUCH

Verfahren zum Wiedererlangen von unter Verwendung lumineszierender Stoffe aufgezeichneter Information in Form von mehreren verschlüsselten Symbolen, dadurch gekennzeichnet, dass man die Symbole mit kurzwelliger Strahlung bestrahlt, die von jedem einzelnen Symbol ausgesandte Lumineszenz mit Strahlungsdetektoren, welche jeweils auf ein Lumineszenzband eines lumineszierenden Stoffes des Symbols ansprechen und auf Lumineszenzbande der irgendwelcher anderer lumineszierender Stoffe in dem Symbol praktisch nicht ansprechen, spektral analysiert und die aus den Strahlungsdetektoren stammenden Signale in ein Signal umwandelt, welches einzig dem verschlüsselten Symbol entspricht, wobei die Fläche jedes Symbols, von welcher die durch die Strahlungsdetektoren nachgewiesene Lumineszenz jedes einzelnen Stoffes ausgeht, praktisch gleich ist.

#### UNTERANSPRÜCHE

1. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, dass der ganze Code aus dem Vorhandensein oder Fehlen der verschiedenen lumineszierenden Stoffe in einem gegebenen Symbol besteht.
2. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens einer der lumineszierenden Stoffe ein Komplex eines Lanthanidenions, vorzugsweise ein Chelat aus dem Lanthanidenion und mindestens einem Chelatbildner, ist.
3. Verfahren nach Unteranspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Chelatbildner ein  $\beta$ -Diketon, vorzugsweise 1,1,1,2,2-Pentafluorheptan-3,5-dion, ist.
4. Verfahren nach Unteranspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Lanthanidenchelat mit einem der folgenden synergistischen Mittel kombiniert ist: Trialkyloxide von Elementen der 5. Hauptgruppe des periodischen Systems, Alkyldialkylphosphinate, Dialkylalkylphosphonate, Trialkylphosphate, Hexaalkylphosphoramide, Dialkylsulfoxide, cyclische Sulfoxide, cyclische Sulfone, Dialkylsulfone, aliphatische Ester, aliphatische Ketone, die mindestens 4 Kohlenstoffatome enthalten, Cycloalkanone, aliphatische Aldehyde und die analogen Schwefelverbindungen.
5. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, dass die Information auf sich bewegenden Fahrzeugen aufgezeichnet ist.
6. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens einer der lumineszierenden Stoffe in verschiedenen Symbolen in mehr als einer Konzentration vorliegt, wobei diese Konzentrationen sich erheblich voneinander unterscheiden.

American Cyanamid Company

Vertreter: A. Braun, Basel

Anmerkung des Eidg. Amtes für geistiges Eigentum:

Sollten Teile der Beschreibung mit der im Patentanspruch gegebenen Definition der Erfindung nicht in Einklang stehen, so sei daran erinnert, dass gemäss Art. 51 des Patentgesetzes der Patentanspruch für den sachlichen Geltungsbereich des Patentes massgebend ist.



